

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-337406

(43)Date of publication of application : 28.11.2003

(51)Int.Cl. G03F 7/004  
G03F 7/40  
H01L 21/027

(21)Application number : 2002-147328

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.05.2002

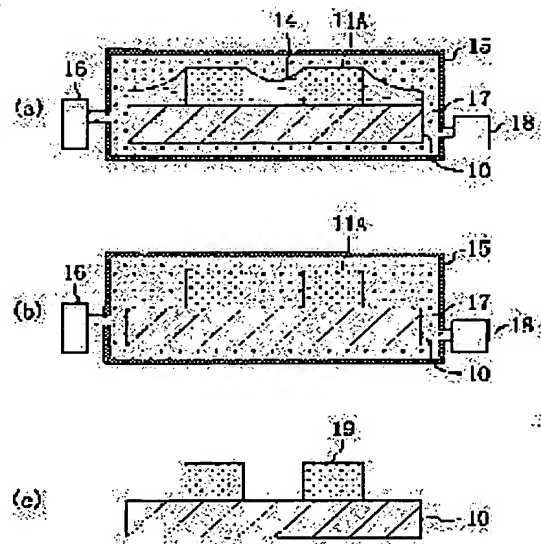
(72)Inventor : ENDO MASATAKA  
MORITA KIYOYUKI  
SASAKO MASARU

## (54) PATTERN FORMING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the swelling of a resist pattern obtained by subjecting a patternwise exposed resist film to development, rinsing and drying in a supercritical fluid.

**SOLUTION:** A plasticizer-containing resist film is formed on a substrate 10 and patternwise exposed. The patternwise exposed resist film is developed with an alkaline developer and rinsed with pure water and an organic solvent 14 is substituted for the pure water to form a patterned resist film 11A. A supercritical fluid 17 is then substituted for the organic solvent 14 sticking to the patterned resist film 11A in a chamber 15 to dry the patterned resist film 11A, thereby obtaining a resist pattern 19.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-337406

(P2003-337406A)

(43)公開日 平成15年11月28日(2003.11.28)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 F 7/004

7/40

H 0 1 L 21/027

識別記号

5 0 1

F I

G 0 3 F 7/004

7/40

H 0 1 L 21/30

テマコト\* (参考)

5 0 1 2 H 0 2 5

2 H 0 9 6

5 0 2 R 5 F 0 4 6

5 6 9 F

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2002-147328(P2002-147328)

(22)出願日 平成14年5月22日(2002.5.22)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 遠藤 政孝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 森田 清之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 100077931

弁理士 前田 弘 (外7名)

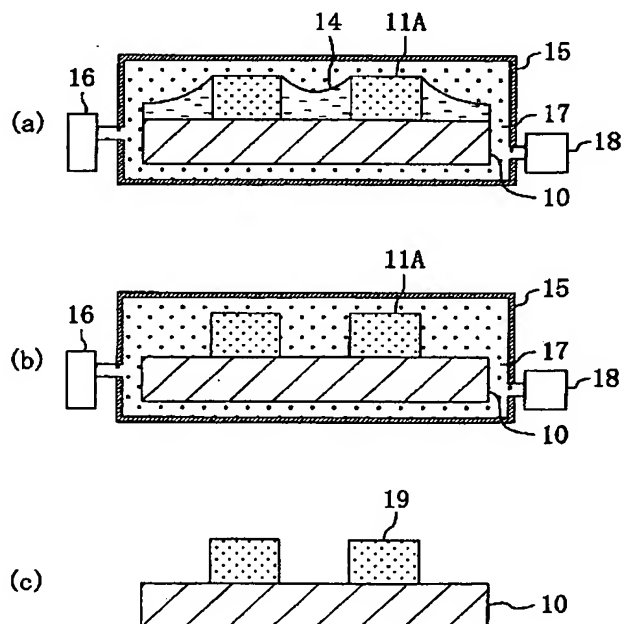
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 パターン形成方法

## (57)【要約】

【課題】 パターン露光されたレジスト膜に対して、現像、リンス及び超臨界流体中での乾燥を行なうことにより得られるレジストパターンが膨潤しないようにする。

【解決手段】 基板10の上に可塑剤を含むレジスト膜を形成した後、該レジスト膜に対してパターン露光を行なう。パターン露光されたレジスト膜に対して、アルカリ性現像液による現像、純水によるリンス、及び純水と有機溶剤14との置換を順次行なって、パターン化されたレジスト膜11Aを形成する。次に、チャンバー15の内部において、パターン化されたレジスト膜11Aに付着している有機溶剤14を超臨界流体17に置換して、パターン化されたレジスト膜11Aを乾燥すると、レジストパターン19が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 可塑剤を含むレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に対して露光光を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光された前記レジスト膜に対して、現像、リンス及び超臨界流体中での乾燥を順次行なって、レジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 2】 前記レジスト膜には 2 種類以上の可塑剤が含まれていることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 3】 前記可塑剤は、フタル酸エステル、アジピン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステル、リン酸エステル、トリメリット酸エステル、クエン酸エステル、エポキシ化合物、ポリエステル又は塩素化パラフィンであることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 4】 前記可塑剤は、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル又はフタル酸ブチルベンジルであることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 5】 前記可塑剤は、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジ-n-ヘキシル、アジピン酸ジ-n-オクチル、アジピン酸ジ-n-デシル、アジピン酸ジヘプチル又はアジピン酸ジノニルであることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 6】 前記可塑剤は、アゼライン酸ジオクチルであることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 7】 前記可塑剤は、セバシン酸ジブチル又はセバシン酸ジオクチルであることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 8】 前記可塑剤は、リン酸トリクレシルであることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 9】 前記可塑剤は、トリメリット酸トリオクチルであることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 10】 前記可塑剤は、アセチルクエン酸トリブチルであることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 11】 前記可塑剤は、エポキシ化大豆油であることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 12】 前記レジストパターンを形成する工程は、前記超臨界流体中において、パターン化された前記

レジスト膜に含まれるリンス液を有機溶剤と置換した後、前記有機溶剤を前記超臨界流体と置換する工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 13】 前記有機溶剤を前記超臨界流体と置換する工程は、臨界温度以上且つ臨界圧力以上に保たれることにより超臨界状態にある前記超臨界流体中において行なわれることを特徴とする請求項 12 に記載のパターン形成方法。

【請求項 14】 前記有機溶剤を前記超臨界流体と置換する工程は、臨界温度未満且つ臨界圧力以上に保たれることにより亜臨界状態にある前記超臨界流体中において前記有機溶剤を前記超臨界流体と置換した後、亜臨界状態にある前記超臨界流体を加熱して超臨界状態の前記超臨界流体に変化させ、その後、超臨界状態の前記超臨界流体を減圧して通常状態の流体に戻す工程を含むことを特徴とする請求項 12 に記載のパターン形成方法。

【請求項 15】 前記超臨界流体は、二酸化炭素の超臨界流体であることを特徴とする請求項 1、12、13 又は 14 に記載のパターン形成方法。

【請求項 16】 前記超臨界流体は、フローしていることを特徴とする請求項 1、12、13 又は 14 に記載のパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、半導体集積回路装置の製造プロセス等に用いられるパターン形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体集積回路装置等の製造プロセスにおいては、半導体集積回路の大集積化に伴って、リソグラフィ技術により形成されるレジストパターンのサイズ（パターン幅）の一層の微細化が図られており、これに伴い、レジストパターンのアスペクト比は著しく増加している。

【0003】 ところで、レジストパターンのアスペクト比が増加するにつれて、レジストパターンを形成する際のリンス後の乾燥工程において、リンス液である純水が揮発する際の表面張力によってパターン倒れが発生するという問題が顕著となってきている。

【0004】 そこで、例えば、H. Namatsu, K. Yamazaki and K. Kurihara, J. Vac. Sci. Technol. B, 18(2), 780(2000). に示されるように、パターン倒れを防止するために、現像後のレジスト膜を超臨界流体中でリンスする方法が提案されている。

【0005】 以下、従来のパターン形成方法について、図 6(a)～(d) 及び図 7(a)、(b) を参照しながら説明する。

【0006】 まず、以下の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0007】

ポリ ((メトキシメチルアクリレート)-(γ-ブチロラクトンメタクリレート)  
 (但し、メトキシメチルアクリレート:γ-ブチロラクトンメタクリレート=70m  
 ol%:30mol%) (ベースポリマー) ..... 2 g  
 トリフェニルスルフォニウムトリフレート (酸発生剤) ..... 0.4 g  
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g

【0008】次に、図6(a)に示すように、基板1の上  
 に前記の化学増幅型レジスト材料を塗布した後、基板1  
 をホットプレート (図示は省略している) により90℃  
 の温度下で60秒間加熱して、0.4 μmの厚さを持つ 10 レジスト膜2を形成する。

【0009】次に、図6(b)に示すように、レジスト膜  
 2に対して、所望のパターンを有するフォトマスク3を  
 介してArFエキシマレーザ4を照射してパターン露光  
 を行なう。

【0010】次に、図6(c)に示すように、基板1をホ  
 ットプレート (図示は省略している) により105℃の  
 温度下で90秒間加熱することにより、レジスト膜2に  
 対して露光後加熱 (PEB) を行なう。このようにする  
 と、レジスト膜2の露光部2aは、酸発生剤から酸が発 20  
 生するのでアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する  
 一方、レジスト膜2の未露光部2bは、酸発生剤から酸  
 が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のま  
 まである。

【0011】次に、図6(d)に示すように、レジスト膜  
 2に対して、2.38wt%のテトラメチルアンモニウム  
 ハイドロキシド水溶液よりなるアルカリ性現像液  
 により60秒間の現像を行なった後、純水で60秒間の  
 リンスを行ない、その後、純水をn-ヘキサンよりなる  
 有機溶剤5と置換する。このようにすると、レジスト膜 30  
 2の未露光部2bからなるパターン化されたレジスト膜  
 2Aが得られる。

【0012】次に、図7(a)に示すように、パターン化  
 されたレジスト膜2Aをチャンバー6の内部に移送した  
 後、該チャンバー6の内部に、30分間に亘って、二酸  
 化炭素 (CO<sub>2</sub>) の超臨界流体 (40℃の温度及び80  
 気圧に保たれることにより超臨界状態である。) を貯留  
 しているボンベ7から超臨界流体8を供給すると共に、  
 チャンバー6内の超臨界流体8を排出ポンプ9により外  
 部に排出する。このようにすると、n-ヘキサンと、二 40  
 酸化炭素の超臨界流体8とが置換されるので、パター  
 ン化されたレジスト膜2Aは乾燥する。

【0013】次に、図7(b)に示すように、乾燥したパ  
 ターン化されたレジスト膜2Aをチャンバー6の外部に  
 取り出すと、パターン倒れの無い0.11 μmのレジス  
 トパターン2Bが得られる。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】 このように、パター  
 ン化されたレジスト膜2Aを超臨界流体8中で乾燥する  
 と、リンス液の蒸発時の表面張力に起因するパターン倒 50

れは防止できるが、チャンバー6の内部において、パタ  
 ーン化されたレジスト膜2Aに超臨界流体8が浸透する  
 ため、得られるレジストパターン2Bは膨潤していると  
 いう新たな問題が発生する。

【0015】被エッチング膜に対して、膨潤したレジス  
 トパターン2Bをマスクにしてエッチングを行なうと、  
 得られるパターンの形状は不良になり、半導体素子の歩  
 留まりが低下してしまう。

【0016】前記に鑑み、本発明は、パターン露光され  
 たレジスト膜に対して、現像、リンス及び超臨界流体中  
 での乾燥を行なうことにより得られるレジストパターン  
 が膨潤しないようにすることを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】 前記の目的を達成するた  
 め、本発明に係るパターン形成方法は、可塑剤を含むレ  
 ジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に対して露光光  
 を選択的に照射してパターン露光を行なう工程と、パタ  
 ーン露光されたレジスト膜に対して、現像、リンス及び  
 超臨界流体中での乾燥を順次行なって、レジストパター  
 ンを形成する工程とを備えている。

【0018】本発明に係るパターン形成方法によると、  
 レジスト膜に可塑剤が含まれているため、超臨界流体  
 は、レジスト膜中の可塑剤の抽出に作用し、ベースポリ  
 マーには作用し難い。すなわち、レジスト膜に可塑剤が  
 含まれていない場合には、超臨界流体がベースポリマー  
 に作用するため、レジストパターンは膨潤するが、レジ  
 スト膜に可塑剤が含まれている場合には、超臨界流体は  
 ベースポリマーに作用し難いため、つまり超臨界流体が  
 ベースポリマーの内部に浸透し難いため、レジストパタ  
 ーンが膨潤する現象が抑制される。

【0019】ところで、レジスト膜に可塑剤が含まれて  
 いると、レジストパターンは柔軟化する傾向にあるが、  
 レジスト膜に含まれていた可塑剤は超臨界流体によりレ  
 ジストパターンから抽出されてしまうため、レジストパ  
 ターンは、本来有している剛直性を取り戻すので、膨潤  
 し難くなる。

【0020】本発明に係るパターン形成方法において、  
 レジスト膜には2種類以上の可塑剤が含まれていること  
 が好ましい。

【0021】このようにすると、2種類以上の可塑剤が  
 超臨界流体によりレジスト膜の外部に抽出される速度が  
 異なるため、パターン化されたレジスト膜の乾燥工程に  
 おいて超臨界流体が長時間に亘って可塑剤に作用するの  
 で、レジストパターンの膨潤化現象が一層抑制される。

【0022】本発明に係るパターン形成方法において、可塑剤は、フタル酸エステル、アジピン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステル、リン酸エステル、トリメリット酸エステル、クエン酸エステル、エポキシ化合物、ポリエステル又は塩素化パラフィンであることが好ましい。

【0023】このようにすると、超臨界流体を可塑剤に確実に作用させることができる。

【0024】本発明に係るパターン形成方法において、可塑剤としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル又はフタル酸ブチルベンジルよりなるフタル酸エステルを用いることができる。

【0025】本発明に係るパターン形成方法において、可塑剤としては、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジ-n-ヘキシル、アジピン酸ジ-n-オクチル、アジピン酸ジ-n-デシル、アジピン酸ジヘプチル又はアジピン酸ジノニルよりなるアジピン酸エステルを用いることができる。

【0026】本発明に係るパターン形成方法において、可塑剤としては、アゼライン酸ジオクチルよりなるアゼライン酸エステルを用いることができる。

【0027】本発明に係るパターン形成方法において、可塑剤としては、セバシン酸ジブチル又はセバシン酸ジオクチルよりなるセバシン酸エステルを用いることができる。

【0028】本発明に係るパターン形成方法において、可塑剤としては、リン酸トリクレシルよりなるリン酸エステルを用いることができる。

【0029】本発明に係るパターン形成方法において、可塑剤としては、トリメリット酸トリオクチルよりなるトリメリット酸エステルを用いることができる。

【0030】本発明に係るパターン形成方法において、可塑剤としては、アセチルクエン酸トリブチルよりなるクエン酸エステルを用いることができる。

【0031】本発明に係るパターン形成方法において、可塑剤としては、エポキシ化大豆油よりなるエポキシ化合物を用いることができる。

【0032】本発明に係るパターン形成方法において、レジストパターンを形成する工程は、超臨界流体中において、パターン化されたレジスト膜に含まれるリンス液を有機溶剤と置換した後、該有機溶剤を超臨界流体と置換する工程を含むことが好ましい。

【0033】このようにすると、レジストパターンの超臨界流体中における乾燥工程をスムーズに行なうことができる。

ポリ((2-エチル-2-アダマンチルアクリレート)-(γ-ブチロラクトンメタクリレート)) (但し、2-エチル-2-アダマンチルアクリレート: γ-ブチロラクトンメタクリレート=70mol%:30mol%) (ベースポリマー) ..... 2 g

【0034】本発明に係るパターン形成方法において、有機溶剤を超臨界流体と置換する工程は、臨界温度以上且つ臨界圧力以上に保たれることにより超臨界状態にある超臨界流体中において行なうことが好ましい。

【0035】このようにすると、パターン化されたレジスト膜に付着している有機溶媒を簡易に超臨界流体と置換することができる。

【0036】本発明に係るパターン形成方法において、有機溶剤を超臨界流体と置換する工程は、臨界温度未満且つ臨界圧力以上に保たれることにより亜臨界状態にある超臨界流体中において有機溶剤を超臨界流体と置換した後、亜臨界状態にある超臨界流体を加熱して超臨界状態の超臨界流体に変化させ、その後、超臨界状態の超臨界流体を減圧して通常状態の流体に戻す工程を含むことが好ましい。

【0037】このように、パターン化されたレジスト膜に付着している有機溶剤を亜臨界状態の超臨界流体つまり高密度の超臨界流体と置換すると、有機溶剤は亜臨界状態の超臨界流体と速やかに置換するので、パターン化されたレジスト膜を速やかに乾燥させることができる。

【0038】また、パターン化されたレジスト膜の乾燥に用いられた亜臨界状態の超臨界流体は、加熱により超臨界状態の超臨界流体に変化した後、減圧により通常状態の流体に戻されるため、液体状態の超臨界流体と気体状態の超臨界流体とが混在する状態が存在しないので、パターン化されたレジスト膜に表面張力が働かない。このため、パターン化されたレジスト膜のパターン倒れを確実に防止することができる。

【0039】本発明に係るパターン形成方法において、超臨界流体は、二酸化炭素の超臨界流体であることが好ましい。

【0040】このようにすると、超臨界流体を簡易且つ確実に得ることができる。

【0041】本発明に係るパターン形成方法において、超臨界流体は、フローしていることが好ましい。

【0042】このようにすると、超臨界流体と置換して超臨界流体中に溶解している可塑剤は、フローしている超臨界流体と共に外部に排出されるため、超臨界流体と効率良く置換する。

【0043】

【発明の実施の形態】 (第1の実施形態) 以下、本発明の第1の実施形態に係るパターン形成方法について、図1(a)~(d)及び図2(a)~(c)を参照しながら説明する。

【0044】まず、以下の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0045】

トリフェニルスルフォニウムトリフレート (酸発生剤) ..... 0.4 g  
 フタル酸ジメチル (可塑剤) ..... 0.1 g  
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g

【0046】次に、図1(a)に示すように、基板10の上に、前記の化学増幅型レジスト材料を塗布した後、基板10をホットプレート (図示は省略している) により90℃の温度下で60秒間加熱して、0.4 μmの厚さを持つレジスト膜11を形成する。

【0047】次に、図1(b)に示すように、レジスト膜11に対して所望のパターンを有するフォトマスク12を介して、開口数:NAが0.60であるArFエキシマレーザ露光装置から出射されたArFエキシマレーザ光13を照射してパターン露光を行なう。

【0048】次に、図1(c)に示すように、基板10をホットプレート (図示は省略している) により105℃の温度下で90秒間加熱することにより、レジスト膜11に対して露光後加熱 (PEB) を行なう。このようにすると、レジスト膜11の露光部11aは、酸発生剤から酸が発生するのでアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜11の未露光部11bは、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0049】次に、図1(d)に示すように、レジスト膜11に対して、2.38 wt%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液よりなるアルカリ性現像液により現像を行なった後、純水により60秒間のリンスを行ない、その後、純水をn-ヘキサンよりなる有機溶剤14と置換する。このようにすると、レジスト膜11の未露光部11bからなるパターン化されたレジスト膜11Aが得られる。

【0050】次に、図2(a)に示すように、パターン化されたレジスト膜11Aをチャンバー15の内部に移送した後、該チャンバー15の内部に、30分間に亘って、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の超臨界流体 (40℃の温度及び80気圧に保たれることにより超臨界状態である。) を貯留しているボンベ16から超臨界流体17を供給すると共に、チャンバー15内の超臨界流体17を排出ポンプ18により外部に排出する。尚、二酸化炭素の臨界温度は31.0℃であると共に、二酸化炭素の臨界圧力は72.9気圧である。

【0051】このようにすると、n-ヘキサンと、二酸化炭素の超臨界流体17とが置換されるので、図2(b)に示すように、パターン化されたレジスト膜11Aは乾燥する。この場合、レジスト膜11に可塑剤が含まれているため、超臨界流体17は可塑剤に作用するため、ベースポリマーに作用し難い。このため、超臨界流体17がベースポリマーの内部に浸透し難い。

【0052】次に、図2(c)に示すように、乾燥したパターン化されたレジスト膜11Aをチャンバー15の外部に取り出すと、パターン倒れがなく且つ膨潤していない0.11 μmのライン幅を持つレジストパターン19が得られる。

【0053】尚、第1の実施形態においては、超臨界状態の二酸化炭素の超臨界流体中において乾燥を行なったが、これに代えて、亜臨界状態の二酸化炭素の超臨界流体中において乾燥を行なってもよい。以下、この方法について図5を参照しながら説明する。

【0054】まず、超臨界温度 (T<sub>c</sub>) 未満の温度例えば28℃で且つ超臨界圧力 (P<sub>c</sub>) 以上の圧力例えば80気圧に保たれることにより亜臨界状態である二酸化炭素の超臨界流体中にパターン化されたレジスト膜11Aを40秒間保持して、パターン化されたレジスト膜11Aに付着した有機溶剤14を亜臨界状態である二酸化炭素の超臨界流体と置換する。このようにすると、有機溶剤14は、亜臨界状態であるため高密度である超臨界流体と置換するため、パターン化されたレジスト膜11Aに付着している有機溶剤14は二酸化炭素の超臨界流体と速やかに置換するので、パターン化されたレジスト膜11Aは速やかに乾燥する。

【0055】次に、亜臨界状態である二酸化炭素の超臨界流体を、超臨界圧力 (P<sub>c</sub>) 以上の圧力に保ったまま、超臨界温度 (T<sub>c</sub>) 以上の温度例えば40℃に加熱して、亜臨界状態の超臨界流体を超臨界状態の超臨界流体に変化させた後、超臨界温度 (T<sub>c</sub>) 以上の温度に保ったまま、圧力を超臨界圧力 (P<sub>c</sub>) 以上から常圧に戻して、超臨界状態の超臨界流体を亜臨界状態の超臨界流体に変化させ、その後、温度を超臨界温度 (T<sub>c</sub>) から常温に戻して、亜臨界状態の超臨界流体を通常の流体に変える。

【0056】このようにすると、図5に示すように、液体状態の超臨界流体と気体状態の超臨界流体とが混在する状態が存在しないため、パターン化されたレジスト膜11Aに表面張力が働かないので、パターン化されたレジスト膜11Aのパターン倒れを確実に防止することができる。

【0057】(第2の実施形態) 以下、本発明の第2の実施形態に係るパターン形成方法について、図3(a)~(d) 及び図4(a)~(c) を参照しながら説明する。

【0058】まず、以下の組成を有する化学増幅型レジスト材料を準備する。

【0059】

ポリ((メトキシメチルアクリレート)-(γ-ブチロラクトンメタクリレート))  
 (但し、メトキシメチルアクリレート:γ-ブチロラクトンメタクリレート=70mol%:30mol%) (ベースポリマー) ..... 2 g

トリフェニルスルフォニウムトリフレート (酸発生剤) ..... 0.4 g  
 フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (可塑剤) ..... 0.3 g  
 アジピン酸ジオクチル (可塑剤) ..... 0.2 g  
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) ..... 20 g

【0060】次に、図3(a)に示すように、基板20の上に、前記の化学増幅型レジスト材料を塗布した後、基板20をホットプレート (図示は省略している) により90℃の温度下で60秒間加熱して、0.4 μmの厚さを持つレジスト膜21を形成する。

【0061】次に、図3(b)に示すように、レジスト膜21に対して所望のパターンを有するフォトマスク22を介して、開口数: NAが0.60であるArFエキシマレーザ露光装置から射出されたArFエキシマレーザ光23を照射してパターン露光を行なう。

【0062】次に、図3(c)に示すように、基板20をホットプレート (図示は省略している) により105℃の温度下で90秒間加熱することにより、レジスト膜21に対して露光後加熱 (PEB) を行なう。このようにすると、レジスト膜21の露光部21aは、酸発生剤から酸が発生するのでアルカリ性現像液に対して可溶性に変化する一方、レジスト膜21の未露光部21bは、酸発生剤から酸が発生しないのでアルカリ性現像液に対して難溶性のままである。

【0063】次に、図3(d)に示すように、レジスト膜21に対して、2.38 wt %のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液よりなるアルカリ性現像液により現像を行なった後、純水により60秒間のリンスを行ない、その後、純水をn-ヘキサンよりなる有機溶剤24と置換する。このようにすると、レジスト膜21の未露光部21bからなるパターン化されたレジスト膜21Aが得られる。

【0064】次に、図4(a)に示すように、パターン化されたレジスト膜21Aをチャンバー25の内部に移送した後、該チャンバー25の内部において、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の超臨界流体 (20℃の温度及び80気圧に保たれることにより亜臨界状態である。) 27により30分間の乾燥を行なう。

【0065】このようにすると、チャンバー25の内部において、パターン化されたレジスト膜21Aに付着した有機溶剤24は亜臨界状態の超臨界流体 (二酸化炭素) 27と置換されるので、図4(b)に示すように、パターン化されたレジスト膜21Aは乾燥される。

【0066】次に、パターン化されたレジスト膜21Aをチャンバー25から外部に取り出すと、図4(c)に示すように、パターン倒れがなく且つ膨潤していない0.11 μmのレジストパターン29が得られる。

【0067】第2の実施形態によると、化学増幅型レジスト材料に2種類の可塑剤が含まれており、該2種類以上の可塑剤が超臨界流体により抽出される速度が異なるため、パターン化されたレジスト膜21Aの乾燥工程に

において超臨界流体27が長時間に亘って可塑剤に作用するので、得られるレジストパターン29の膨潤化現象が一層抑制される。

【0068】ところで、超臨界流体は、同じ圧力であれば低温の方が密度は大きくなる。従って、第2の実施形態のように、20℃の温度及び80気圧に保たれることにより亜臨界状態である二酸化炭素の超臨界流体中において乾燥を行なうと、有機溶剤24は亜臨界状態の二酸化炭素の超臨界流体27と効率良く置換するため、パターン化されたレジスト膜21Aは速やかに乾燥する。

【0069】尚、第1の実施形態と同様、超臨界温度 (T<sub>c</sub>) 未満の温度で且つ超臨界圧力 (P<sub>c</sub>) 以上の圧力に保たれることにより亜臨界状態である二酸化炭素の超臨界流体を、超臨界圧力 (P<sub>c</sub>) 以上の圧力に保ったまま、超臨界温度 (T<sub>c</sub>) 以上の温度に加熱して、亜臨界状態の超臨界流体を超臨界状態の超臨界流体に変化させた後、超臨界温度 (T<sub>c</sub>) 以上の温度に保ったまま、圧力を超臨界圧力 (P<sub>c</sub>) 以上から常圧に戻して、超臨界状態の超臨界流体を亜臨界状態の超臨界流体に変化させ、その後、温度を超臨界温度 (T<sub>c</sub>) から常温に戻して、亜臨界状態の超臨界流体を通常の流体に変えることが好ましい。

【0070】このようにすると、図5に示すように、液体状態の超臨界流体と気体状態の超臨界流体とが混在する状態が存在しないため、パターン化されたレジスト膜21Aに表面張力が働かないので、パターン化されたレジスト膜21Aのパターン倒れを確実に防止することができる。

【0071】尚、可塑剤としては、第1の実施形態においては1種類の可塑剤、つまりフタル酸ジメチルを用い、第2の実施形態においては2種類の可塑剤、つまりフタル酸ジ-2-エチルヘキシル及びアジピン酸ジオクチルを用いたが、これに代えて、フタル酸エステル、アジピン酸エステル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステル、リン酸エステル、トリメリット酸エステル、クエン酸エステル、エポキシ化合物、ポリエステル又は塩素化パラフィンを単独で又は2種以上混合して用いることができる。この場合、可塑剤の総添加量は特に限定されないが、ポリマーに対して、1 wt % ~ 30 wt % 程度が好ましい。

【0072】フタル酸エステルの一例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル又はフタル酸ブチルベンジルが挙げられる。

【0073】アジピン酸エステルの一例としては、アジ



ピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソノニル、アジピン酸ジ-*n*-ヘキシル、アジピン酸ジ-*n*-オクチル、アジピン酸ジ-*n*-デシル、アジピン酸ジヘプチル又はアジピン酸ジノニルが挙げられる。

【0074】アゼライン酸エステルの一例としては、アゼライン酸ジオクチルが挙げられる。

【0075】セバシン酸エステルの一例としては、セバシン酸ジブチル又はセバシン酸ジオクチルが挙げられる。

【0076】リン酸エステルの一例としては、リン酸トリクレシルが挙げられる。

【0077】トリメリット酸エステルの一例としては、トリメリット酸トリオクチルが挙げられる。

【0078】クエン酸エステルの一例としては、アセチルクエン酸トリブチルが挙げられる。

【0079】エポキシ化合物の一例としては、エポキシ化大豆油が挙げられる。

【0080】また、第1及び第2の実施形態においては、有機溶剤として、*n*-ヘキサンを用いたが、これに代えて、アルコール等を用いることができる。

【0081】また、第1及び第2の実施形態においては、超臨界流体として、二酸化炭素を単独で用いたが、これに代えて、二酸化炭素に、エントレーナとして、アルコール、炭化水素、エーテル又はカルボン酸などの有機溶剤を少量添加してもよい。このようにすると、アルコールと超臨界流体との置換が促進される。

【0082】また、第1及び第2の実施形態においては、二酸化炭素の超臨界流体（臨界温度：31.0℃、臨界圧力：72.9気圧）を用いたが、これに代えて、水（H<sub>2</sub>O）の超臨界流体（臨界温度：374.2℃、臨界圧力：218.3気圧）、又はアンモニア（NH<sub>3</sub>）の超臨界流体（臨界温度：132.3℃、臨界圧力：111.3気圧）を用いてもよい。もっとも、二酸化炭素は、臨界温度及び臨界圧力が他の流体に比べて低いので、超臨界状態にすることが容易である。

【0083】また、第1及び第2の実施形態においては、ポジ型の化学増幅型レジスト材料を用いたが、これに代えて、ネガ型の化学増幅型レジスト材料を用いてもよいし、非化学増幅型のレジスト材料を用いてもよい。

【0084】

【発明の効果】本発明に係るパターン形成方法によると、レジスト膜に可塑剤が含まれているため、超臨界流

体は、レジスト膜中の可塑剤の抽出に作用し、ベースポリマーには作用し難いので、レジストパターンが膨潤する現象が抑制される。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(d)は、第1の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図2】(a)～(c)は、第1の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図3】(a)～(d)は、第2の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図4】(a)～(c)は、第2の実施形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図5】超臨界流体の各状態を説明する図である。

【図6】(a)～(d)は、従来のパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

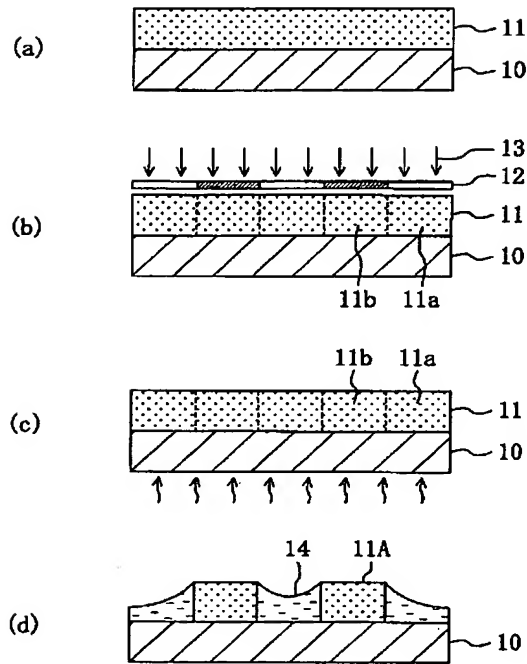
【図7】(a)、(b)は、従来のパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【符号の説明】

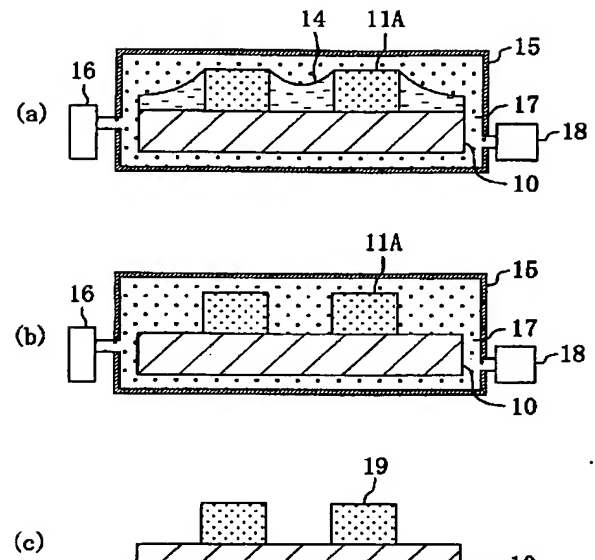
- 10 基板
- 11 レジスト膜
- 11a 露光部
- 11b 未露光部
- 11A パターン化されたレジスト膜
- 12 フォトマスク
- 13 ArFエキシマレーザー光
- 14 有機溶剤
- 15 チャンバー
- 16 ボンベ
- 17 超臨界流体
- 18 排出ポンプ
- 19 レジストパターン
- 20 基板
- 21 レジスト膜
- 21a 露光部
- 21b 未露光部
- 21A パターン化されたレジスト膜
- 22 フォトマスク
- 23 ArFエキシマレーザー光
- 24 有機溶剤
- 25 チャンバー
- 27 超臨界流体
- 29 レジストパターン



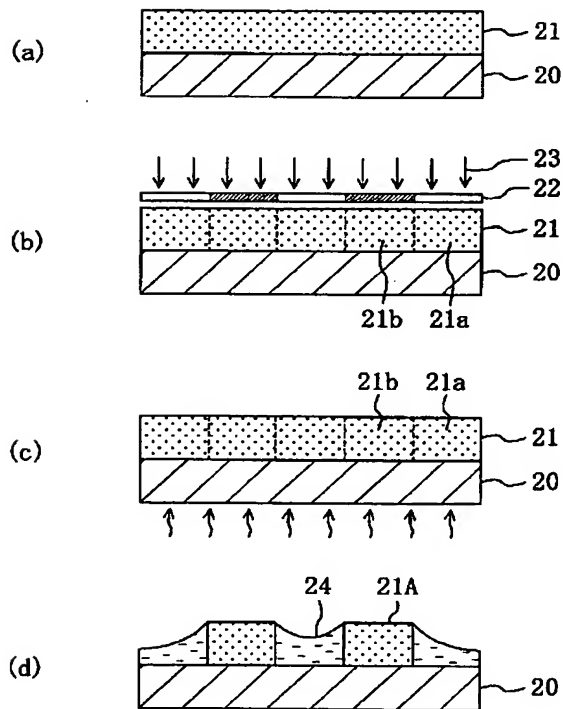
【図 1】



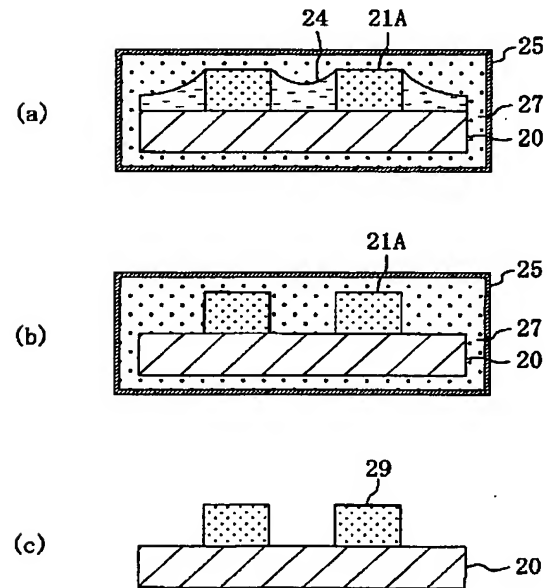
【図 2】



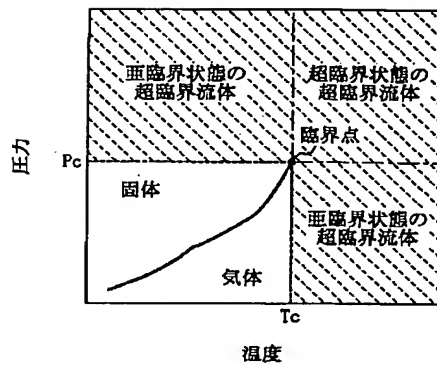
【図 3】



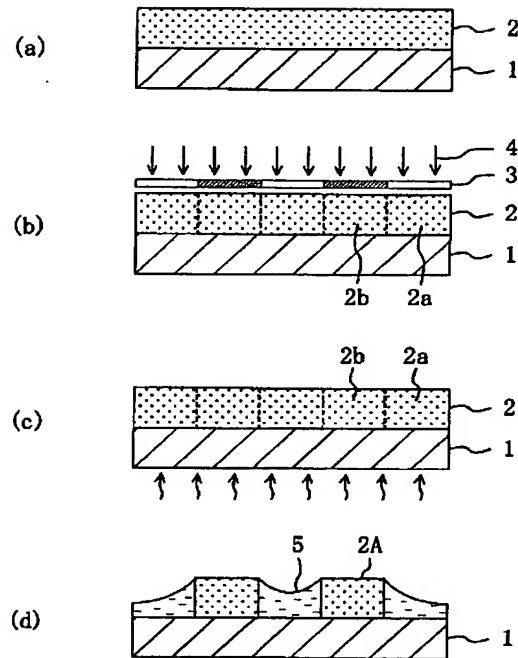
【図 4】



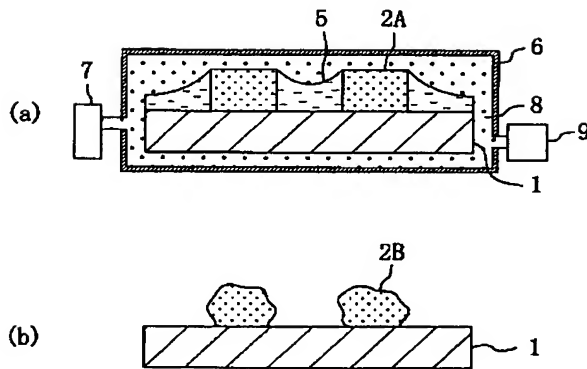
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 笹子 勝  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AC08 AD03 BE00  
BE10 BG00 CC05 FA28  
2H096 AA25 BA11 EA05 EA23 GA17  
GA60 LA30  
5F046 LA18